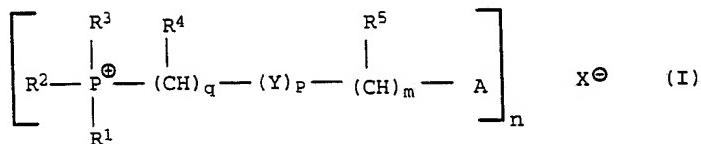




(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07F 9/54, C25D 3/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/20087 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1993 (14.10.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00695		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Straße 38, D-67056 Ludwigshafen (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 1993 (23.03.93)		
(30) Prioritätsdaten: P 42 11 140.4 3. April 1992 (03.04.92) DE		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Straße 38, D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i>
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BURKHART, Bernd [DE/DE]; Ruchheimer Strasse 10, D-6704 Mutterstadt (DE). OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Roehrich 49, D-6702 Bad Duerkheim (DE). SCHWENDEMANN, Volker [DE/DE]; Am Häuselberg 2, D-6730 Neustadt (DE). GLÄSER, Klaus [DE/DE]; T3,8, D-6800 Mannheim 1 (DE).		

(54) Title: PHOSPHONIUM SALTS AND THEIR USE AS BRIGHTENERS FOR AQUEOUS-ACID GALVANIC NICKEL BATHS

(54) Bezeichnung: PHOSPHONIUMSALZE UND IHRE VERWENDUNG ALS GLANZMITTEL FÜR WÄSSRIG-SAURE GALVANISCHE NICKELBÄDER



(57) Abstract

Phosphonium salts of formula (I) in which: R¹ to R³ are C₁ to C₁₈ alkyl which may be substituted by carboxyl groups or C₁ to C₄ alkoxy carbonyl groups or cyano groups, C₂ to C₁₂ alkenyl, C₂ to C₁₂ alkinyl, C₅ to C₈ cycloalkyl, C₇ to C₁₂ phenylalkyl, phenyl which may be substituted by one or two C₁ to C₄ alkyl radicals, C₁ to C₄ alkoxy radicals, halogen atoms, hydroxyl groups, phenyl radicals or C₁ to C₄ alkoxy carbonyl groups, or mono or di(C₁ to C₄ alkyl)amino; R⁴ and R⁵ are hydrogen or C₁ to C₄ alkyl; A is hydrogen or a group of the formula -OCO-H, -CO-R⁶, -CO-OH, -CO-OR⁶, -CO-CH₂-CO-OR⁶, -O-CO-H, O-CO-R⁶, -OR⁶, -SO₂-R⁶, -SO₂-OH, -SO₂-OR⁶, -PO(OH)₂, PO(OH)(OR⁶), -PO(OR⁶)₂, -OPO(OH)₂, -OPO(OH)(OR⁶) or -OPO(OR⁶)₂; where R⁶ is C₁ to C₁₂ alkyl, C₂ to C₁₂ alkenyl, C₂ to C₁₂ alkinyl, C₅ to C₈ cycloalkyl, C₇ to C₁₂ phenylalkyl or phenyl which may be substituted by one or two C₁ to C₄ alkyl radicals, C₁ to C₄ alkoxy radicals, halogen atoms, hydroxyl groups, phenyl radicals or C₁ to C₄ alkoxy carbonyl groups; Y stands for the group -CH=CH- or -C≡C-; m is a number from 0 to 10; n is a number from 1 to 4; p is 0 or 1; and q is a number from 0 to 10; and X[⊖] is an n-valent inorganic or organic anion improving water solubility. The phosphonium salts I are suitable as brighteners for aqueous-acid galvanic nickel baths.

(57) Zusammenfassung Phosphoniumsalze der Formel (I), in der R¹ bis R³ C₁- bis C₁₈-Alkyl, welches durch Carboxylgruppen, C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen oder Cyanogruppen substituiert sein kann, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₂- bis C₁₂-Alkinyl, C₅- bis C₈-cycloalkyl, C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl, Phenyl, welches durch ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylreste, C₁- bis C₄-Alkoxyreste, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenylreste oder C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen substituiert sein kann, oder Mono- oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino bedeuten; R⁴ und R⁵ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen; A Wasserstoff oder eine Gruppierung der Formel -CO-H, -CO-R⁶, -CO-OH, -CO-OR⁶, -CO-CH₂-CO-OR⁶, -O-CO-H, -O-CO-R⁶, -OR⁶, -SO₂-R⁶, -SO₂-OH, -SO₂-OR⁶, -PO(OH)₂, -PO(OH)(OR⁶), PO(OR⁶)₂, -OPO(OH)₂, -OPO(OH)(OR⁶) oder -OPO(OR⁶)₂ bezeichnet, wobei R⁶ C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₂- bis C₁₂-Alkinyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl oder Phenyl, welches durch ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylreste, C₁- bis C₄-Alkoxyreste, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenylreste oder C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen substituiert sein kann, bedeutet; Y die Gruppierung -CH=CH- oder -C≡C- bezeichnet; m für eine Zahl von 0 bis 10, n für eine Zahl von 1 bis 4, p für 0 oder 1 und q für eine Zahl von 0 bis 10 stehen und X⁹ ein n-wertiges anorganisches oder organisches Anion, welches die Wasserlöslichkeit fördert, bezeichnet. Die Phosphoniumsalze (I) eignen sich als Glanzmittel für wäßrig-saure galvanische Nickelbäder.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Phosphoniumsalze und ihre Verwendung als Glanzmittel für
wässrig-saure galvanische Nickelbäder

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Phosphoniumsalze und ihre Verwendung als Glanzmittel für wässrig-saure galvanische Nickelbäder.

10 Es ist bekannt, daß saure Nickelelektrolyte in geringer Menge organische Substanzen enthalten müssen, wenn bei der galvanischen Nickelabscheidung eine glänzende, duktile und an der Oberfläche ebene Abscheidung des Metalls erzielt werden soll. Derartige Glanzmittel, die man in der Regel in primäre Glanzmittel ("Glanzträger") und sekundäre Glanzmittel ("Glanzbildner") unterteilt, werden üblicherweise als Kombination aus mehreren dieser Mittel eingesetzt, um die Wirkung zu steigern.

20 In der Literaturstelle "Praktische Galvanotechnik", Eugen G. Lenze Verlag, Saulgau, 4. Auflage 1984, Seite 268 bis 271 (1) werden Substanzklassen für übliche Glanzmittel für Nickelelektrolyte beschrieben. Eine Einteilung in primäre und sekundäre Glanzmittel und Einebner wird zwar getroffen, es wird aber gleichzeitig darauf hingewiesen, daß diese Einteilung nicht immer eindeutig vorgenommen werden kann. Als glanzerzeugende Substanzklassen werden genannt:

- 30 - Sulfonimide, z.B. Benzoësäuresulfimid
- Sulfonamide
- Benzolsulfonsäuren, z.B. Mono-, Di- und Tribenzolsulfonsäure
- Naphthalinsulfonsäuren, z.B. Mono-, Di- und Trinaphthalinsulfonsäure
35 - Alkylsulfonsäuren
- Sulfinsäure
- Arylsulfonsulfonate
- aliphatische Verbindungen mit Ethylen- und/oder Acetylenbindungen, z.B. Butindiol
40 - ein- und mehrkernige stickstoffhaltige Heterocyclen, welche noch weitere Heteroatome wie Schwefel oder Selen enthalten können

- Cumarin
- Amine und quaternäre Ammoniumverbindungen als Einebnungsmittel
- Saccharin.

5

In der DE-B 11 91 652 (2) werden ein- oder mehrkernige heterocyclische Stickstoffbasen vom aromatischen Typ in quaternisierter Form wie Pyridiniumsalze, z.B. 2-Pyridinium-1-sulfatoethan, als Einebnungsmittel, d.h. Glanzmittel, für saure galvanische Nickelbäder beschrieben. Diese Mittel werden zusammen mit üblichen Grundganzmitteln wie Benzol-m-disulfonsäure, Diaryldisulfimiden oder Sulfonamiden verwendet.

Aus der US-A 4 076 600 (3) sind wäßrig-saure Zinkelektrolyt-Bäder bekannt, welche Phosphonium-Kationen der Formel $R_4P\Theta$ enthalten, in der die Reste R für Hydroxyalkylgruppen stehen.

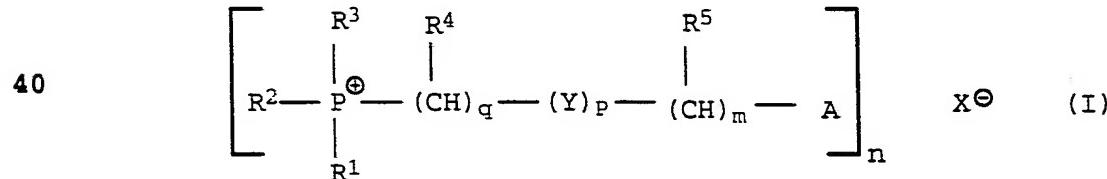
In der Praxis werden üblicherweise als Glanzbildner Alkenylsulfonsäuren wie Natriumvinylsulfonat oder Natriumallylsulfonat in Kombination mit anderen Glanzbildnern wie Propargylalkohol, 2-Butin-1,4-diol, Propinsulfonsäure oder 3-Pyridinium-propylsulfonat verwendet.

Nachteilig bei den aus dem Stand der Technik bekannten Mitteln ist allerdings die in der Regel relativ hohe Einsatzkonzentration in den verwendeten Zinkelektrolyt-Bädern.

Der Erfindung lag daher ein verbessertes Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile unter Verwendung von Glanzbildnern, die bei besserer oder zumindest gleicher Glanzbildung wie bei beispielsweise 2-Pyridinium-1-sulfatoethan oder 3-Pyridinium-propylsulfonat in geringerer Konzentration eingesetzt zu werden brauchen, als Aufgabe zugrunde.

35

Demgemäß wurden Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel I



in der

- R¹ bis R³ C₁- bis C₁₈-Alkyl, welches durch Carboxylgruppen, C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen oder Cyanogruppen substituiert sein kann, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₂- bis C₁₂-Alkinyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl, Phenyl, welches durch ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylreste, C₁- bis C₄-Alkoxyreste, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenylreste oder C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen substituiert sein kann, oder Mono- oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino bedeuten,
- R⁴ und R⁵ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,
- A Wasserstoff oder eine Gruppierung der Formel -CO-H, -CO-R⁶, -CO-OH, -CO-OR⁶, -CO-CH₂-CO-OR⁶, -O-CO-H, -O-CO-R⁶, -OR⁶, -SO₂-R⁶, -SO₂-OH, -SO₂-OR⁶, -PO(OH)₂, -PO(OH)(OR⁶), -PO(OR⁶)₂, -OPO(OH)₂, -OPO(OH)(OR⁶) oder -OPO(OR⁶)₂ bezeichnet, wobei
- R⁶ C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₂- bis C₁₂-Alkinyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl oder Phenyl, welches durch ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylreste, C₁- bis C₄-Alkoxyreste, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenylreste oder C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen substituiert sein kann, bedeutet,
- Y die Gruppierung -CH=CH- oder -C≡C- bezeichnet,
- m für eine Zahl von 0 bis 10,
- n für eine Zahl von 1 bis 4,
- p für 0 oder 1 und
- q für eine Zahl von 0 bis 10 stehen und

x^\ominus

ein n-wertiges anorganisches oder organisches Anion, welches die Wasserlöslichkeit fördert, bezeichnet,

5 gefunden.

Als C₁- bis C₄-Alkylreste für R⁴ und R⁵ und am Phenylkern kommen n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl und vor allem Methyl und Ethyl in Betracht.

10

Als geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₈- bzw. C₁- bis C₁₂-Alkylreste für R¹ bis R³ und R⁶ bis R⁸ kommen beispielsweise neben der oben aufgeführten C₁- bis C₄-Alkylresten n-Amyl, iso-Amyl, sek.-Amyl, tert.-Amyl, Neopentyl, n-Hexyl,

15

n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl und n-Octadecyl in Betracht. Bevorzugt werden hiervon C₁- bis C₄-Alkylreste.

20

Als durch Carboxylgruppen, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonylgruppen oder Cyanogruppen substituiertes C₁- bis C₁₈-Alkyl für R¹ bis R³ eignet sich beispielsweise 2-Carboxyethyl, 2-(Methoxy-carbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl oder 2-Cyanoethyl.

25

Als C₅- bis C₈-Cycloalkylreste für R¹ bis R³ und R⁶ bis R⁸ kommen insbesondere Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl und Ethylcyclohexyl in Betracht. Bevorzugt werden hiervon Cyclopentyl und Cyclohexyl.

30

Als C₇- bis C₁₂-Phenylalkylgruppen für R¹ bis R³ und R⁶ bis R⁸ eignen sich beispielsweise 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, 2-Phenyl-prop-2-yl, 4-Phenylbutyl, 2,2-Dimethyl-2-phenylethyl, 5-Phenylamyl, 6-Phenylhexyl und vor allem Benzyl.

35

Bei Verwendung monosubstituierter Phenylreste für R¹ bis R³ und R⁶ bis R⁸ ist das Substitutionsschema ortho, meta oder vorzugsweise para, bei disubstituierten Phenylresten stehen die Substituenten vor allem in 2,4-Position, z.B. bei 2,4-Xylyl. Es wird bei Vorhandensein von Substituenten ein

Substitutionsgrad von 1 bevorzugt. Besonders bevorzugt wird jedoch unsubstituiertes Phenyl.

- Als C₁- bis C₄-Alkoxyreste kommen insbesondere Methoxy und
5 Ethoxy, daneben aber auch n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy,
iso-Butoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy in Betracht.

- Als C₁- bis C₄-Alkoxycarbonylgruppen dienen beispielsweise
n-Propoxycarbonyl, iso-Propoxycarbonyl, n-Butoxycarbonyl,
10 iso-Butoxycarbonyl, sec.-Butoxycarbonyl, tert.-Butoxycarbonyl,
vor allem aber Ethoxycarbonyl und Methoxycarbonyl.

Der Begriff Halogenatom umfaßt hierbei Fluor, Jod, vor allem
aber Brom und insbesondere Chlor.

- 15 Als geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₁₂-Alkenylreste
für R¹ bis R³ und R⁶ bis R⁸ eignen sich z.B. Vinyl, Allyl,
Methallyl, 3-Butenyl, 4-Pentenyl, 5-Hexenyl, 7-Octenyl,
9-Decenyl, 11-Dodecenyl, Citronellolyl, Geraniolyl oder
20 Linaloolyl.

Als geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₁₂-Alkinylreste
für R¹ bis R³ und R⁶ bis R⁸ eignen sich z.B. Ethinyl oder
2-Propinyl.

- 25 Als Mono- oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino für R¹ bis R³ kommt
z.B. Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino,
n-Butylamino oder Di-n-butylamino in Betracht.
- 30 Die Reste R⁴ und R⁵ stehen vorzugsweise für Wasserstoff, Me-
thyl oder Ethyl, insbesondere für Wasserstoff.

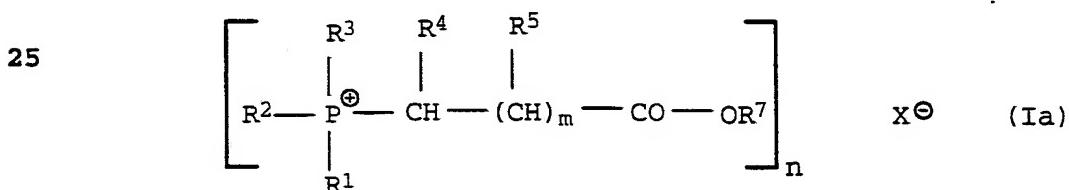
m steht vorzugsweise für eine Zahl von 0 bis 8, insbesondere
0 bis 5, ganz besonders 0 bis 3.

- 35 q steht vorzugsweise für eine Zahl von 0 bis 5, insbesondere
für 1.

- Als n-wertige Anionen X kommen die üblichen, normalerweise
40 die Wasserlöslichkeit fördernden anorganischen oder orga-
nischen Anionen in Betracht, so vor allem Chlorid, Bromid,
Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methansulfonat, Trifluor-
methansulfonat, 2-Hydroxyethansulfoant, p-Toluolsulfonat,

Nitrat, Tetrafluorborat, Perchlorat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Formiat, Acetat, Oxalat, Citrat und Tartrat.

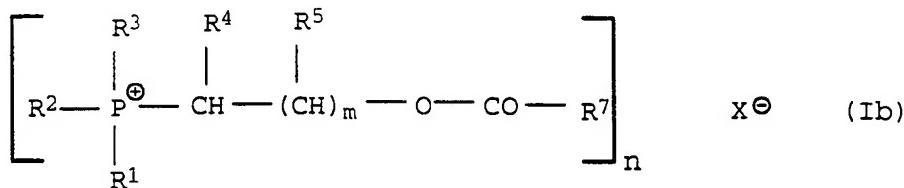
- 5 Hiervon werden ein- oder zweifach ($n=1$ oder 2) geladene Anionen, vor allem Fluorid, Sulfat, Methansulfonat, Nitrat und Tetrafluorborat, insbesondere jedoch Chlorid und Bromid bevorzugt.
- 10 Bedeutet die Variable A eine Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phoshonsäure- oder Phosphorsäure-Funktion, können die Phosphoniumsalze I auch als Betaine vorliegen, die durch Abspaltung von HX aus den Phosphoniumsalzen entstehen können.
- 15 Als eine bevorzugte Ausführungsform sind Phosphoniumsalze I anzusehen, bei denen die Variablen R^1 bis R^3 C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Phenyl, welches durch ein oder zwei C_1 - bis C_4 -Alkylreste substituiert sein kann, bedeuten. Insbesondere bedeuten R^1 bis R^3 unsubstituiertes Phenyl.
- 20 Als eine bevorzugte Ausführungsform sind auch Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ia



- 30 in der die Variablen R^1 bis R^5 , m , n und x^{\ominus} die oben genannten Bedeutungen haben und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_2 - bis C_{12} -Alkinyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl oder Phenylalkyl oder
- 35 Phenyl, welches durch ein oder zwei C_1 - bis C_4 -Alkylreste substituiert sein kann, bedeutet, anzusehen.

Als eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Phosphoni-
umsalze der allgemeinen Formel Ib

5



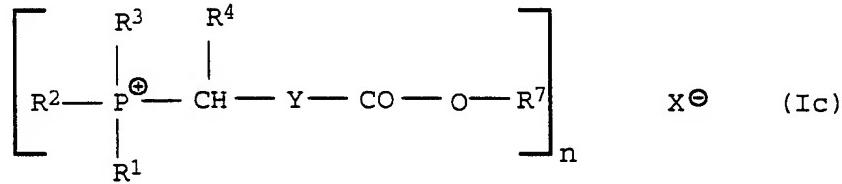
10

in der die Variablen R^1 bis R^5 , R^7 , m , n und x^\ominus die oben ge-
nannten Bedeutungen haben, anzusehen.

15

Als eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Phosphoni-
umsalze der allgemeinen Formel Ic

20



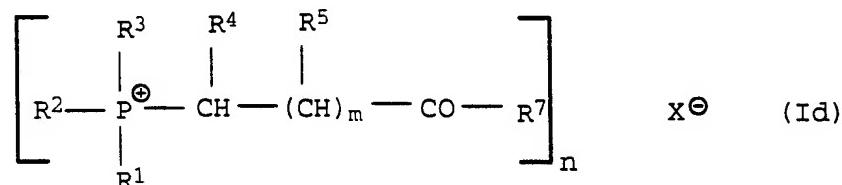
25

in der die Variablen R^1 bis R^4 , R^7 , Y , n und x^\ominus die oben ge-
nannten Bedeutungen haben, anzusehen.

30

Als eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Phosphoni-
umsalze der allgemeinen Formel Id

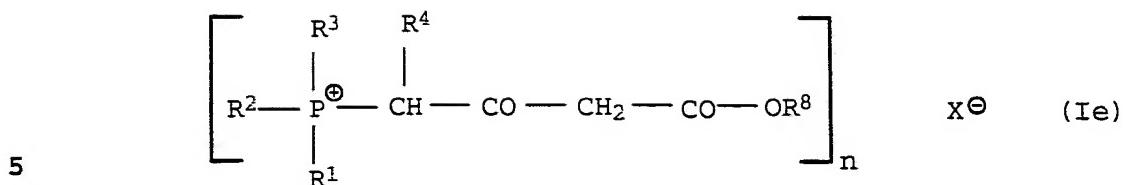
35



in der die Variablen R^1 bis R^5 , R^7 , m , n und x^\ominus die oben ge-
nannten Bedeutungen haben, anzusehen.

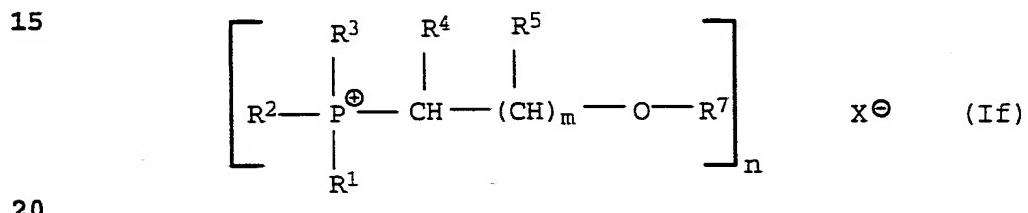
40

Als eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Phosphoni-
umsalze der allgemeinen Formel Ie



- in der die Variablen R^1 bis R^4 , n und x^{\ominus} die oben genannten Bedeutungen haben und R^8 die gleiche Bedeutung wie R^7 mit
 10 Ausnahme von Wasserstoff aufweist, anzusehen.

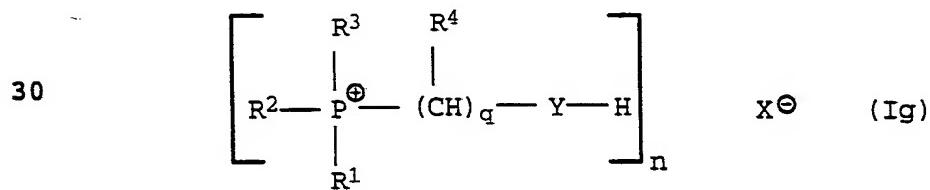
Als eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Phosphoni-
umsalze der allgemeinen Formel If



20

in der die Variablen R^1 bis R^5 , R^7 , m , n und x^{\ominus} die oben ge-
nannten Bedeutungen haben, anzusehen.

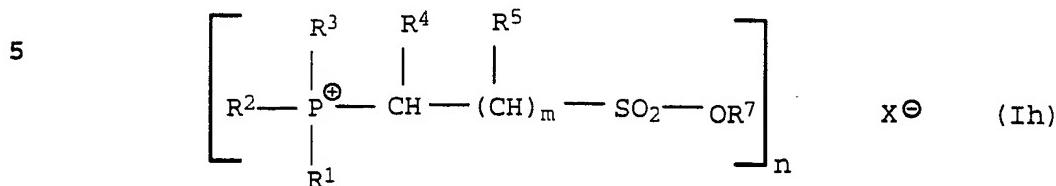
- 25 Als eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Phosphoni-
umsalze der allgemeinen Formel Ig



- 35 in der die Variablen R^1 bis R^4 , Y , n , q und x^{\ominus} die oben ge-
nannten Bedeutungen haben, anzusehen.

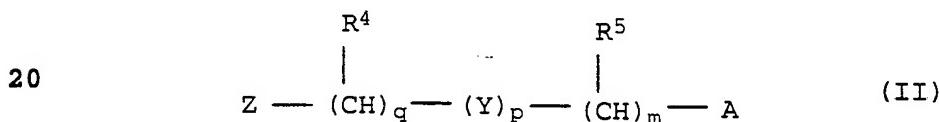
40

Als eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Phosphoni-
umsalze der allgemeinen Formel I_h

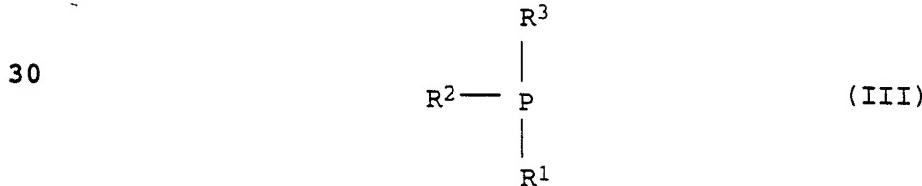


10 in der die Variablen R¹ bis R⁵, R⁷, m, n und x[⊖] die oben ge-
nannten Bedeutungen haben, anzusehen.

15 Die erfindungsgemäßen Phosphoniumsalze I lassen sich in vor-
teilhafter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Vorstufe
der allgemeinen Formel II



25 in der Z eine nucleofuge Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlor
oder Brom, darstellt, mit einem Phosphan der allgemeinen
Formel III



35 und gewünschtenfalls anschließenden Austausch des Anions Z[⊖]
gegen X[⊖] herstellen.

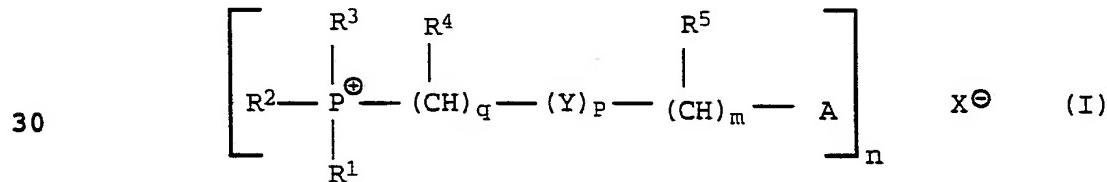
Als Phosphane III eignen sich beispielsweise Trimethyl-
phosphan, Triethylphosphan, Tri-n-butylphosphan, Tri-
n-octylphosphan, Tris(2-ethylhexyl)phosphan, Triphenyl-
40 phosphan, Tris(dimethylamino)phosphan, Tricyclohexyl-
phosphan, Dimethylethylphosphan, Diethylmethylphosphan,
Tris(2-cyanoethyl)phosphan, Triisobutylphosphan, Tri-n-octa-
decylphosphan, Tris(2-carboxylethyl)phosphan, Dibenzyl-

methylphosphan, Diethyl-n-octadecylphosphan, Triallylphosphan, Tri-n-decylphosphan oder Tri-n-hexylphosphan.

Die Umsetzung der Komponenten II und III wird zweckmäßigerweise in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Toluol, Xylool, Petrolether, Ligroin, Cyclohexan, Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Essigsäureethylester oder Benzoesäuremethylester oder in einer Mischung hieraus durchgeführt. Man kann die Umsetzung aber auch in Wasser oder in einem einphasigen oder zweiphasigen Gemisch aus Wasser und einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise polaren organischen Lösungsmitteln, vornehmen. Bei Zweiphasengemischen kann ein üblicher Phasentransferkatalysator eingesetzt werden. Man arbeitet in der Regel bei Temperaturen von 40 bis 130°C, insbesondere bei 60 bis 110°C, und bei Normaldruck.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile durch galvanisches Abscheiden von Nickel aus wäßrig-sauren Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Nickelsalze, eine oder mehrere anorganische Säuren und ein oder mehrere Glanzmittel enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Glanzmittel Phosphoniumsalze der allgemeinen

25 Formel I



35 in der
 R¹ bis R³ C₁- bis C₁₈-Alkyl, welches durch Carboxylgruppen, C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen oder Cyanogruppen substituiert sein kann, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₂- bis C₁₂-Alkinyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl, Phenyl, welches durch ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylreste, C₁- bis C₄-Alkoxyreste, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenylreste oder C₁- bis C₄-Alkoxy car-

bonylgruppen substituiert sein kann, oder Mono- oder Di(C_1 - bis C_4 -alkyl)amino bedeuten,

- 5 R⁴ und R⁵ für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen,
- 10 A Wasserstoff oder eine Gruppierung der Formel
 $-CO-H$, $-CO-R^6$, $-CO-OH$, $-CO-OR^6$, $-CO-CH_2-CO-OR^6$,
 $-O-CO-H$, $-O-CO-R^6$, $-OR^6$, $-SO_2-R^6$, $-SO_2-OH$,
 $-SO_2-OR^6$, $-PO(OH)_2$, $-PO(OH)(OR^6)$, $-PO(OR^6)_2$,
 $-OPO(OH)_2$, $-OPO(OH)(OR^6)$ oder $-OPO(OR^6)_2$ be-
 zeichnet, wobei
- 15 R⁶ C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_2 - bis
 C_{12} -Alkinyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl, C_7 - bis
 C_{12} -Phenylalkyl oder Phenyl, welches durch ein
 oder zwei C_1 - bis C_4 -Alkylreste, C_1 - bis C_4 -Al-
 koxyreste, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phe-
 nylreste oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy carbonylgruppen
 substituiert sein kann, bedeutet,
- 20 Y die Gruppierung $-CH=CH-$ oder $-C\equiv C-$ bezeichnet,
- 25 m für eine Zahl von 0 bis 10,
- 30 n für eine Zahl von 1 bis 4,
- 35 p für 0 oder 1 und
- q für eine Zahl von 0 bis 10 stehen und
- 30 x[⊖] ein n-wertiges anorganisches oder organisches
 Anion, welches die Wasserlöslichkeit fördert,
 bezeichnet,
- 35 einsetzt.

Da die Phosphoniumsalze I den Wirkungscharakter von sekundären Glanzbildnern haben, werden sie vorzugsweise in Kombination mit weiteren, normalerweise primären Glanzbildnern, gegebenenfalls auch mit einem oder mehreren weiteren sekundären Glanzbildnern verwendet. Als primäre Glanzbildner kommen beispielsweise Vinylsulfonsäure- oder Allylsulfonsäure-Na-

triumsalz, als sekundäre Glanzbildner beispielsweise 2-Butin-1,4-diol oder Propargylalkohol in Frage.

Die verwendeten wäßrig-sauren Nickelelektrolyt-Bäder enthalten ein oder meist mehrere Nickelsalze, z.B. Nickelsulfat und Nickelchlorid, eine oder mehrere anorganische Säuren, vorzugsweise Borsäure und Schwefelsäure, als Glanzmittel die Verbindungen I allein oder vorzugsweise in Kombination mit weiteren üblichen Glanzmitteln sowie gegebenenfalls weitere 10 übliche Hilfsmittel und Zusätze in den hierfür üblichen Konzentrationen, z.B. Netzmittel und Porenverhütungsmittel. Gebräuchlich wäßrig-saure Nickelelektrolyte ("Watts-Elektrolyte") haben die folgende Grundzusammensetzung:

- 15 200 bis 350 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
30 bis 150 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
30 bis 50 g/l H_3BO_3 .

Der pH-Wert der Elektrolyt-Bäder liegt üblicherweise zwischen 3 und 6, vorzugsweise zwischen 4 und 5. Zur Einstellung dieses pH-Wertes dient zweckmäßigerweise eine starke Mineralsäure, vorzugsweise Schwefelsäure.

Die Verbindungen I liegen in den Elektrolyt-Bädern in niedrigen Konzentrationen, in der Regel zwischen 0,01 und 25 0,5 g/l, vorzugsweise zwischen 0,025 und 0,3 g/l, vor. Die Konzentrationen weiterer üblicher Glanzmittel liegen normalerweise im Bereich von jeweils 0,1 bis 10 g/l, insbesondere 0,1 bis 2,0 g/l.

30 Mit den beschriebenen Nickelelektrolyt-Bädern können vor allem Nickelüberzüge auf Formteilen aus Stahl, daneben aber auch auf Formteilen aus anderen Materialien, beispielsweise Messing, die wie üblich vorbehandelt worden sind, galvanisch 35 erzeugt werden. Hierzu arbeitet man in der Regel bei Temperaturen von 30 bis 80°C, vorzugsweise 40 bis 60°C.

40 Die erfundungsgemäß verwendeten Verbindungen I zeichnen sich durch eine außerordentlich hohe Glanzbildung aus. Man erreicht mit ihnen in der Regel einen stärkeren Glanz als mit den üblichen Glanzbildnern und das meist bei deutlich niedrigerer Dosierung in den Nickelelektrolyt-Bädern.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

- 5 Herstellung von Triphenylphosphoniumessigsäurebenzylester-chlorid

23,6 g (0,1 mol) Triphenylphosphan wurden in 70 ml Toluol suspendiert. Dazu tropfte man 18,5 g (0,1 mol) Chloressigsäurebenzylester und erhitzte zwei Stunden zum Sieden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen erhielt man 40,8 g (entsprechend einer Ausbeute von 90 %) der Titelverbindung in Form von farblosen Kristallen. Die Reinheit des Produktes lag bei über 99 %.

Beispiel 2

- 20 Herstellung von 3-(Triphenylphosphonium)propyl-methylketon-chlorid

Die Titelverbindung wurde analog zu Beispiel 1 aus Triphenylphosphan und 3-Chlorpropyl-methylketon in einer Ausbeute von 82 % hergestellt.

Beispiel 3

- Herstellung von 4-(Triphenylphosphonium)buttersäure-chlorid
30

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus Triphenylphosphan und 4-Chlorbuttersäure in einer Ausbeute von 78 % hergestellt.

- 35 Beispiel 4

Herstellung von 4-(Triphenylphosphonium)acetessigsäure-methylester-chlorid

- 40 Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus Triphenylphosphan und 4-Chloracetessigsäuremethylester in einer Ausbeute von 84 % hergestellt.

Beispiel 5

Herstellung von 5-(Triphenylphosphonium)valeriansäureethyl-ester-bromid

5

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus Triphenylphosphan und 5-Bromvaleriansäureethylester in einer Ausbeute von 74 % hergestellt.

10 Beispiel 6

Herstellung von 5-(Triphenylphosphonium)valeriansäure-bromid

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus Triphenylphosphan und 5-Bromvaleriansäure in einer Ausbeute von 79 % hergestellt.

Beispiel 7

20 Herstellung von Triphenylphosphoniumallyl-chlorid

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus Triphenylphosphan und Allylchlorid in einer Ausbeute von 89 % hergestellt.

25

Anwendungsbeispiele

Die gemäß den Beispielen 1 bis 7 hergestellten Produkte wurden als Glanzmittel in schwach sauren galvanischen Bädern zur Abscheidung von Nickel eingesetzt.

Der verwendete wäßrige Nickelelektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

35 300 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

60 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

45 g/l H_3BO_3

2 g/l Saccharin

0,8 g/l Vinylsulfonsäure-Natriumsalz

40 x g/l Glanzbildner gemäß Tabelle

0,5 g/l eines Fettalkoholderivates der Formel

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{14}\text{H}_{29}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{SO}_3\text{Na}$ als Netzmittel

Der pH-Wert des Elektrolyten wurde mit Schwefelsäure auf 4,2 eingestellt.

Es wurden Messingbleche verwendet, die vor der Beschichtung
 5 mit Nickel in einem alkalischen Elektrolyten nach den üblichen Methoden kathodisch entfettet wurden. Die Nickelabscheidung erfolgte in einer 250 ml-Hull-Zelle bei 55°C und einer Stromstärke von 2A während eines Zeitraumes von 10 Minuten. Anschließend wurden die Bleche mit Wasser gespült und
 10 mit Preßluft getrocknet.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Man erkennt, daß mit den erfundungsgemäß Glanzbildnern ein stärkerer Glanz erzielt wurde als mit den Glanzbildnern des Standes der Technik, und das zum Teil bei deutlich niedriger Dosierung in den Nickelelektrolyt-Bädern.

20 Tabelle
 Prüfergebnisse der galvanischen Nickelabscheidung

	Beispiel Nr.	Glanz bildner	Konzentration x [g/l]	Glanz [Note]
25	8	aus Beispiel Nr. 1	0,1	5
	9	aus Beispiel Nr. 2	0,05	5
30	10	aus Beispiel Nr. 3	0,2	5
	11	aus Beispiel Nr. 4	0,05	5
	12	aus Beispiel Nr. 5	0,05	5
	13	aus Beispiel Nr. 6	0,3	5
35	14	aus Beispiel Nr. 7	0,025	5
	zum Vergleich			
	A	2-Pyridinium-1-sulfatoethan	0,3	4 - 5
	B	3-Pyridinium-propylsulfonat	0,3	4 - 5

Benotungsschema für den Glanz:

5 = hervorragend (perfekter Spiegelglanz)

4 = gut (nahezu Spiegelglanz)

40 3 = mäßig

2 = schlecht

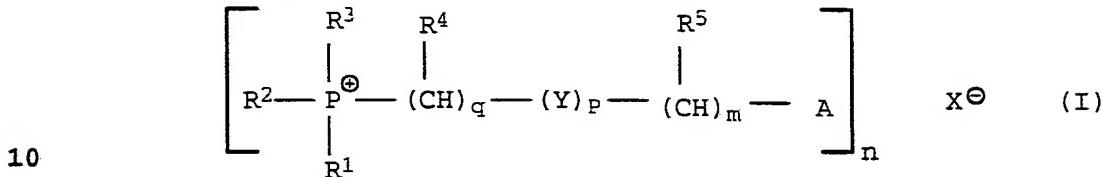
1 = kein Glanz

Die Vergleichsverbindung A ist aus (2) bekannt.

Patentansprüche

1. Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel I

5

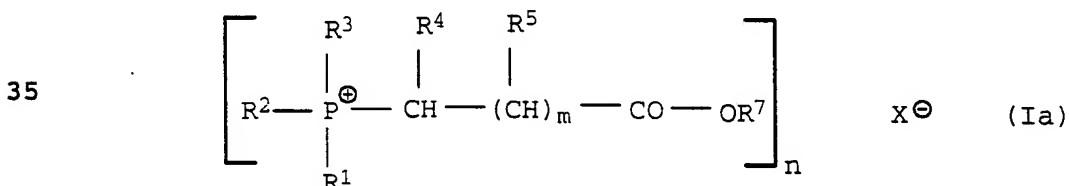


in der

- 15 R^1 bis R^3 C_1 - bis C_{18} -Alkyl, welches durch Carboxylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkoxy carbonylgruppen oder Cyanogruppen substituiert sein kann, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_2 - bis C_{12} -Alkinyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl, Phenyl, welches durch ein oder zwei C_1 - bis C_4 -Alkylreste, C_1 - bis C_4 -Alkoxyreste, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenylreste oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy carbonylgruppen substituiert sein kann, oder Mono- oder Di(C_1 - bis C_4 -alkyl)amino bedeuten,
- 20 R^4 und R^5 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen,
- 25 A Wasserstoff oder eine Gruppierung der Formel $-CO-H$, $-CO-R^6$, $-CO-OH$, $-CO-OR^6$, $-CO-CH_2-CO-OR^6$, $-O-CO-H$, $-O-CO-R^6$, $-OR^6$, $-SO_2-R^6$, $-SO_2-OH$, $-SO_2-OR^6$, $-PO(OH)_2$, $-PO(OH)(OR^6)$, $-PO(OR^6)_2$, $-OPO(OH)_2$, $-OPO(OH)(OR^6)$ oder $-OPO(OR^6)_2$ bezeichnet, wobei

40

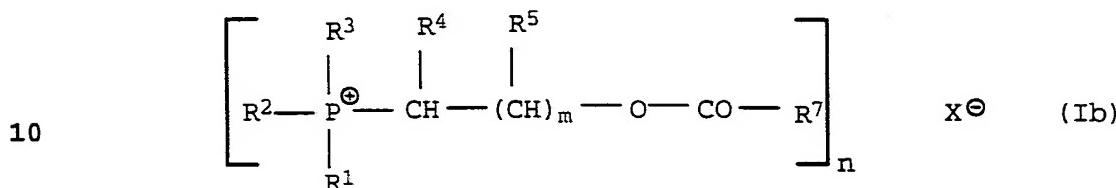
- 5 R⁶ C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl,
 C₂- bis C₁₂-Alkinyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl,
 C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl oder Phenyl,
 welches durch ein oder zwei C₁- bis
 C₄-Alkylreste, C₁- bis C₄-Alkoxyreste,
 Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenylreste
 oder C₁- bis C₄-Alkoxycarbonylgruppen sub-
 stituiert sein kann, bedeutet,
- 10 Y die Gruppierung -CH=CH- oder -C≡C- be-
 zeichnet,
- 15 m für eine Zahl von 0 bis 10,
- 15 n für eine Zahl von 1 bis 4,
- 20 p für 0 oder 1 und
- 20 q für eine Zahl von 0 bis 10 stehen und
- 20 x[⊖] ein n-wertiges anorganisches oder or-
 ganisches Anion, welches die Wasserlöslich-
 keit fördert, bezeichnet.
- 25 2. Phosphoniumsalze I nach Anspruch 1, bei denen die
 Variablen R¹ bis R³ C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl,
 welches durch ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylreste sub-
 stituiert sein kann, bedeuten.
- 30 3. Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ia nach An-
 spruch 1 oder 2



- 40 in der die Variablen R¹ bis R⁵, m, n und x[⊖] die oben
 genannten Bedeutungen haben und R⁷ Wasserstoff, C₁- bis
 C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₂- bis C₁₂-Alkinyl,
 C₅- bis C₈-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl oder

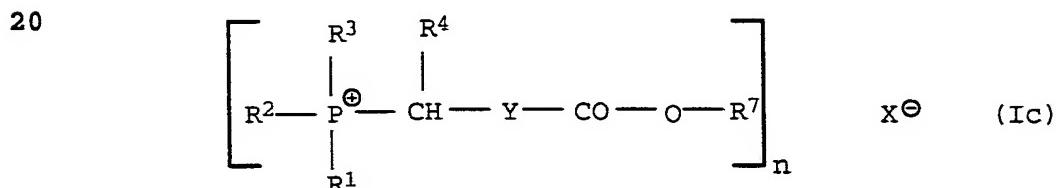
Phenyl, welches durch ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylreste substituiert sein kann, bedeutet.

4. Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ib nach An-
spruch 1 oder 2



15 in der die Variablen R¹ bis R⁵, R⁷, m, n und x[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben.

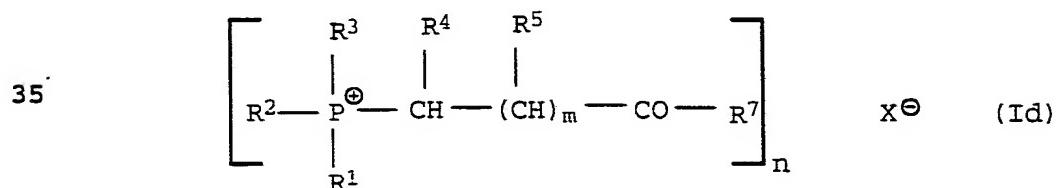
5. Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ic nach An-
spruch 1 oder 2



25

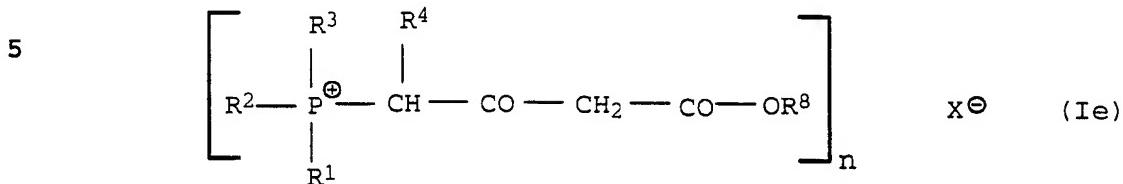
in der die Variablen R¹ bis R⁴, R⁷, Y, n und x[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben.

- 30 6. Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Id nach An-
spruch 1 oder 2



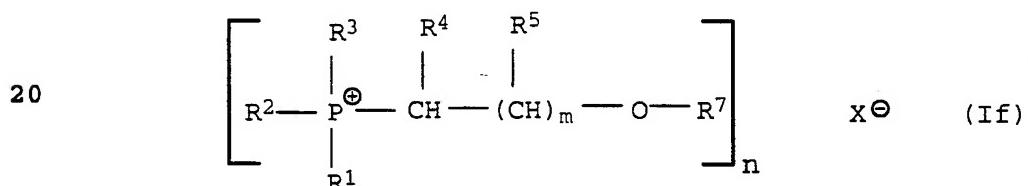
40 in der die Variablen R¹ bis R⁵, R⁷, m, n und x[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben.

7. Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ie nach Anspruch 1 oder 2



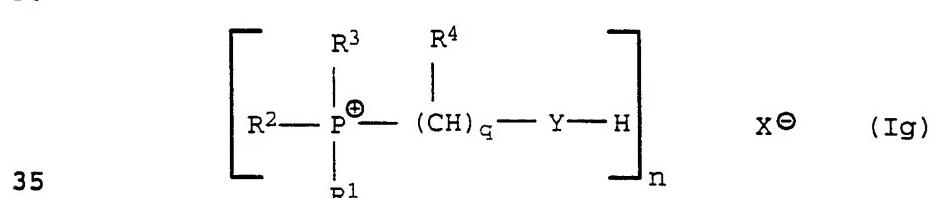
10 in der die Variablen R¹ bis R⁴, n und x[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben und R⁸ die gleiche Bedeutung wie R⁷ mit Ausnahme von Wasserstoff aufweist.

- 15 8. Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel If nach Anspruch 1 oder 2



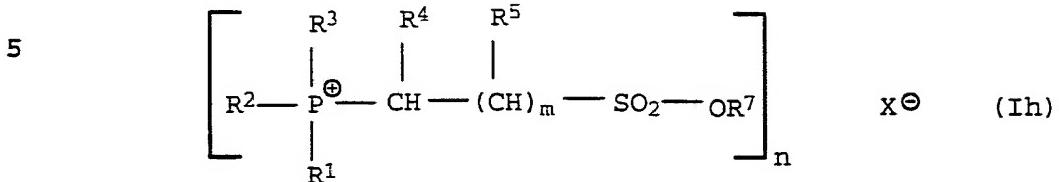
25 in der die Variablen R¹ bis R⁵, R⁷, m, n und x[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben.

- 30 9. Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ig nach Anspruch 1 oder 2



in der die Variablen R¹ bis R⁴, Y, n, q und x[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben.

10. Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel I_h nach Anspruch 1 oder 2



- 10
- in der die Variablen R¹ bis R⁵, R⁷, m, n und x[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben.
11. Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile durch galvanisches Abscheiden von Nickel aus wäßrig-sauren Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Nickelsalze, eine oder mehrere anorganische Säuren und ein oder mehrere Glanzmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glanzmittel Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 einsetzt.
- 15
12. Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man neben den Phosphoniumsalzen I mindestens ein weiteres Glanzmittel verwendet.
- 20
- 25

30

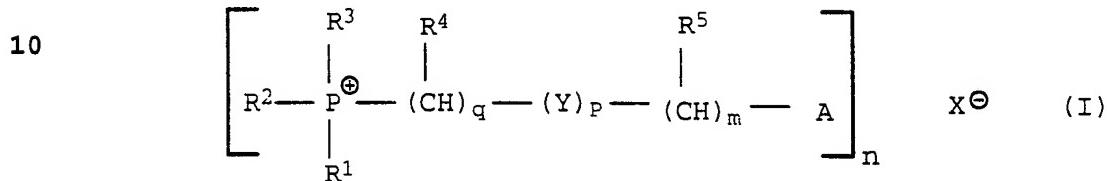
35

40

Phosphoniumsalze und ihre Verwendung als Glanzmittel für
wässrig-saure galvanische Nickelbäder

5 Zusammenfassung

Phosphoniumsalze I



15 in der

- R¹ bis R³ C₁- bis C₁₈-Alkyl, welches durch Carboxylgruppen, C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen oder Cyanogruppen substituiert sein kann, C₂- bis
 20 C₁₂-Alkenyl, C₂- bis C₁₂-Alkinyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl, Phenyl, welches durch ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylreste, C₁- bis C₄-Alkoxyreste, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenylreste oder C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen substituiert sein kann, oder
 25 Mono- oder Di(C₁- bis C₄-alkyl)amino bedeuten,
- R⁴ und R⁵ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,
- 30 A Wasserstoff oder eine Gruppierung der Formel
 $-CO-H$, $-CO-R^6$, $-CO-OH$, $-CO-OR^6$, $-CO-CH_2-CO-OR^6$,
 $-O-CO-H$, $-O-CO-R^6$, $-OR^6$, $-SO_2-R^6$, $-SO_2-OH$,
 $-SO_2-OR^6$, $-PO(OH)_2$, $-PO(OH)(OR^6)$, $-PO(OR^6)_2$,
 $-OPO(OH)_2$, $-OPO(OH)(OR^6)$ oder $-OPO(OR^6)_2$ bezeichnet, wobei
 35
- R⁶ C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₂- bis C₁₂-Alkinyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl oder Phenyl, welches durch ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylreste, C₁- bis C₄-Alkoxyreste, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phe-
- 40

nylreste oder C₁- bis C₄-Alkoxy carbonylgruppen substituiert sein kann, bedeutet,

Y die Gruppierung -CH=CH- oder -C≡C- bezeichnet,

5

m für eine Zahl von 0 bis 10,

n für eine Zahl von 1 bis 4,

p für 0 oder 1 und

q für eine Zahl von 0 bis 10 stehen und

10

x[⊖] ein n-wertiges anorganisches oder organisches Anion, welches die Wasserlöslichkeit fördert, bezeichnet.

15 Die Phosphoniumsalze I eignen sich als Glanzmittel für wäßrig-saure galvanische Nickelbäder.

20

25

30

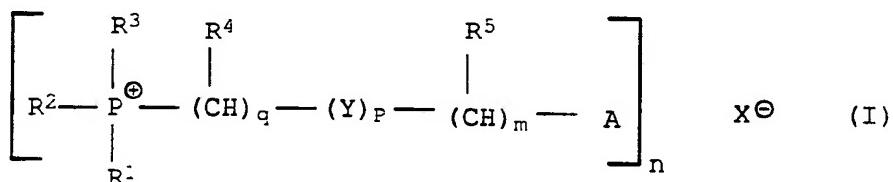
35

40

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 9. August 1993 (09.08.93) eingegangen,
ursprüngliche Ansprüche 1-12 durch geänderte Ansprüche 1-11 ersetzt (5 Seiten)]

1. Verfahren zur Herstellung vernickelter Formteile durch galvanisches Abscheiden von Nickel aus wäßrig-sauren Bädern, die als wesentliche Bestandteile ein oder mehrere Nickelsalze, eine oder mehrere anorganische Säuren und ein oder mehrere Glanzmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glanzmittel Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel I



in der

R^1 bis R^3 C_1 - bis C_{18} -Alkyl, welches durch Carboxylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkoxy carbonylgruppen oder Cyanogruppen substituiert sein kann, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_2 - bis C_{12} -Alkinyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl, Phenyl, welches durch ein oder zwei C_1 - bis C_4 -Alkylreste, C_1 - bis C_4 -Alkoxyreste, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenylreste oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy carbonylgruppen substituiert sein kann, oder Mono- oder Di(C_1 - bis C_4 -alkyl)amino bedeuten,

R^4 und R^5 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen,

A Wasserstoff oder eine Gruppierung der Formel $-CO-H$, $-CO-R^6$, $-CO-OH$, $-CO-OR^6$, $-CO-CH_2-CO-OR^6$, $-O-CO-H$, $-O-CO-R^6$, $-OR^6$, $-SO_2-R^6$, $-SO_2-OH$, $-SO_2-OR^6$, $-PO(OH)_2$, $-PO(OH)(OR^6)$, $-PO(OR^6)_2$, $-OPO(OH)_2$, $-OPO(OH)(OR^6)$ oder $-OPO(OR^6)_2$ bezeichnet, wobei

R^6 C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl,
 C_2 - bis C_{12} -Alkinyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl,
 C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl oder Phenyl,
 welches durch ein oder zwei C_1 - bis
 C_4 -Alkylreste, C_1 - bis C_4 -Alkoxyreste,
 Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenylreste
 oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy carbonylgruppen sub-
 stituiert sein kann, bedeutet,

y die Gruppierung $-CH=CH-$ oder $-C\equiv C-$ be-
 zeichnet,

m für eine Zahl von 0 bis 10,

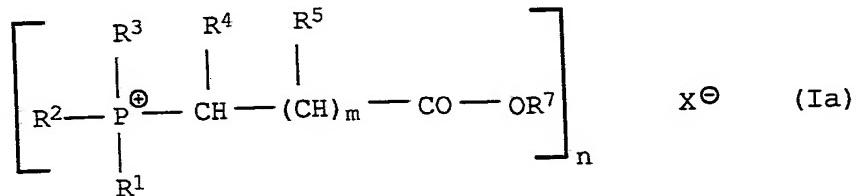
n für eine Zahl von 1 bis 4,

p für 0 oder 1 und

q für eine Zahl von 0 bis 10 stehen und

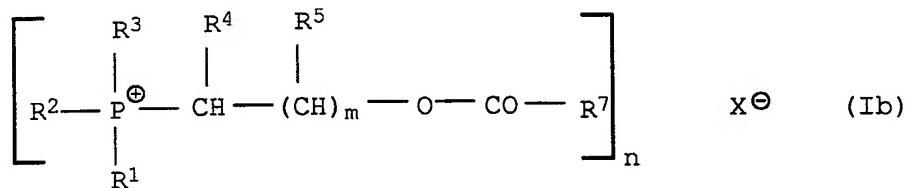
x^Θ ein n-wertiges anorganisches oder or-
 ganisches Anion, welches die Wasserlöslich-
 keit fördert, bezeichnet,
 einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Variablen R^1 bis R^3 C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Phenyl, welches durch ein oder zwei C_1 - bis C_4 -Alkylreste substituiert sein kann, bedeuten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
 net, daß man Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ia
 net,



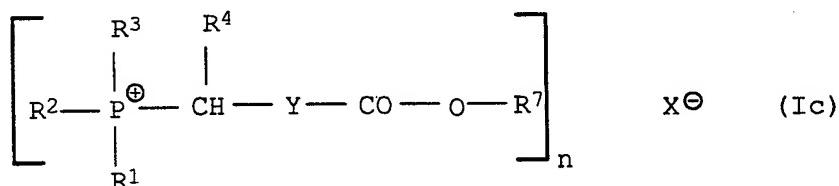
in der die Variablen R¹ bis R⁵, m, n und X[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben und R⁷ Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₂- bis C₁₂-Alkinyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl oder Phenyl, welches durch ein oder zwei C₁- bis C₄-Alkylreste substituiert sein kann, bedeutet, einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ib



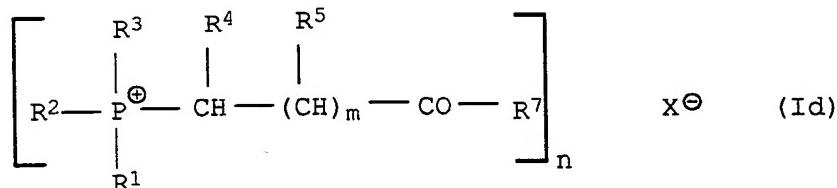
in der die Variablen R¹ bis R⁵, R⁷, m, n und X[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben, einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ic



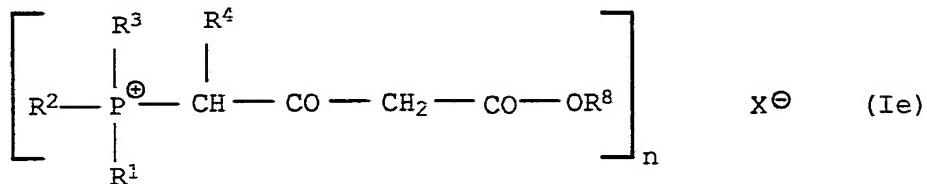
in der die Variablen R¹ bis R⁴, R⁷, Y, n und X[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben, einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Id



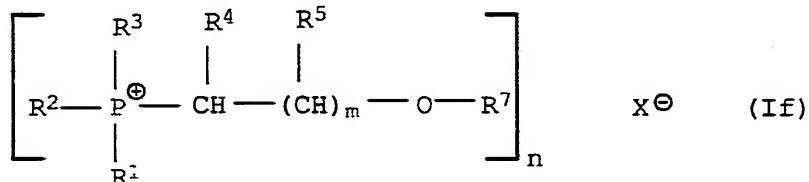
in der die Variablen R¹ bis R⁵, R⁷, m, n und X[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben, einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ie



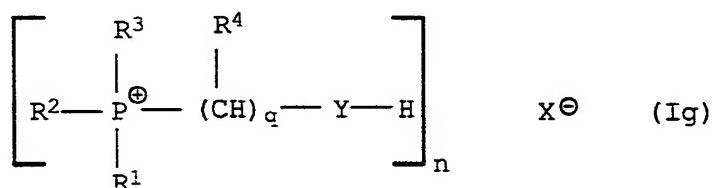
in der die Variablen R¹ bis R⁴, n und X[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben und R⁸ die gleiche Bedeutung wie R⁷ mit Ausnahme von Wasserstoff aufweist, einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel If



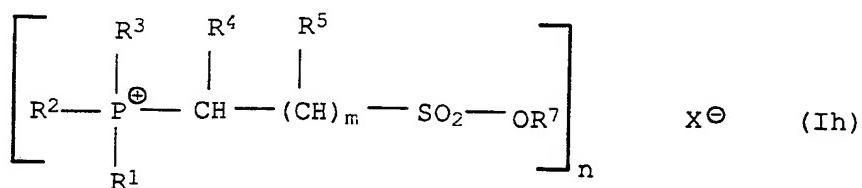
in der die Variablen R¹ bis R⁵, R⁷, m, n und X[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben, einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel Ig



in der die Variablen R¹ bis R⁴, Y, n, q und X[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben, einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphoniumsalze der allgemeinen Formel I_h



in der die Variablen R¹ bis R⁵, R⁷, m, n und x[⊖] die oben genannten Bedeutungen haben, einsetzt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man neben den Phosphoniumsalzen I mindestens ein weiteres Glanzmittel verwendet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1.5 C07F 9/54 C25D 3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1.5 C07F 9/00 C25D 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE, A, 2204326 (SCHERING AG) 2 August 1973 see the whole document	1-10
Y	-----	11, 12
X	Helvetica Chimica Acta, Vol. 50, No. 102, 1967, P.A. CHOPARD: "Catalyse acide de certaines réactions nucléophiles en série phosphorane. - Action de l'anhydride chloracétique sur les alcooxycarbonylméthylène-phosphoranes", pages 1016 - 1021, see page 1019	1-10
X	----- J.Chem. Soc.Chem. Commun., Vol. 8, 1976, H. KISE et al.: "Novel reaction of phosphoranes with lactones. Formation and thermal ring closure of triphenyl(alkyl)phosphoniocarboxylate betaines", pages 299-300, see page 300	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

3 June 1993 (03.06.93)

Date of mailing of the international search report

28 June 1993 (28.06.93)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

EUROPEAN PATENT OFFICE
Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00695

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Anti-Cancer Drug Design, Vol. 4, No. 4, 1989, Macmillan Press Ltd, D.C. RIDEOUT et al.: "Phosphonium salts exhibiting selective anti-carcinoma activity in vitro", pages 265-280, see page 266, Table I; page 268, compounds 6,8 ---	1-10
X	Journal of the American Chemical Society, Vol. 90, No. 10, 8 May 1968, S. MASAMUNE et al.: "Organic synthesis by electrolysis. I. Electrolytic formation of phosphonium ylides", pages 2728-2729, see page 2729, Table I ---	1-10
X	Tetrahedron Letters, Vol. 29, No. 22, 1988, Pergamon Press plc, (GB), J.K.T. MATIKAINEN et al.: "Intramolecular diels-alder reaction of 5,10,12-(5E, 10E, 12E)-octadecatrienoic and 2,7,9-(2E,7E,9E)-pentadecatrienoic esters", pages 2685-2688, see page 2987 ---	1-10
X	Chemical Abstracts, Vol. 101, 1984, (Columbus, Ohio, US), Page 621, Abstract No. 23724g, & HU, A, 30022 (FINOMVEGYSZER SZOVETKEZET) 28 February 1984, see abstract ----	1-10
X	GB, A, 1102064 (EASTMAN KODAK CO.) 7 February 1968, see page 7, example 7 ----	1-10
X	US, A, 3654342 (H.C. GILLHAM) 4 April 1972 see the whole document ----	1-10
X	US, A, 3689601 (M. GRAYSON) 5 September 1972, see the whole document ----	1-10
X	US, A, 3804950 (J. DIAMOND) 16 April 1974, see the whole document ----	1-10
X	US, A, 3852419 (W. ROELOFS) 3 December 1974 see the whole document ----	1-10
X	FR, A, 1535554 (CIBA S.A.) 9 October 1968, see the whole document ----	1-10
X	GB, A, 2080810 (G.D. SEARLE & CO) 10 February 1982 see the whole document ----	1-10
Y	US, A, 4076600 (K. HUEBNER) 28 February 1978, see the whole document (cited in the application) ----	11,12
Y	FR, A, 2310424 (F. POPESCU) 3 December 1976, see the whole document ----	11,12

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300695
SA 71594

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 18/06/93. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A- 2204326	02-08-73	FR-A, B	2169222	07-09-73
		GB-A-	1423530	04-02-76
		JP-C-	1081791	29-01-82
		JP-A-	48086741	15-11-73
		JP-B-	56025517	12-06-81
		US-A-	3778357	11-12-73

GB-A- 1102064		US-A-	3517067	23-06-70

US-A- 3654342	04-04-72	US-A-	3736349	29-05-73

US-A- 3689601	05-09-72	US-A-	3836587	17-09-74

US-A- 3804950	16-04-74	None		

US-A- 3852419	03-12-74	None		

FR-A- 1535554		CH-A-	479250	15-10-69
		DE-A-	1642242	16-09-71
		GB-A-	1191695	13-05-70
		NL-A-	6708651	27-12-67
		US-A-	3642989	15-02-72

GB-A- 2080810	10-02-82	US-A-	4355182	19-10-82
		AU-A-	7344181	04-02-82
		DE-A-	3129508	24-06-82
		FR-A-	2487357	29-01-82
		JP-A-	57058693	08-04-82

US-A- 4076600	28-02-78	DE-A-	2752169	29-06-78
		FR-A-	2374437	13-07-78
		JP-A-	53076934	07-07-78

FR-A- 2310424	03-12-76	DE-A-	2619786	18-11-76

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00695

I. KLASSEFAKTION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
 Int.C1.5 C 07 F 9/54 C 25 D 3/12

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole		
Int.C1.5	C 07 F	9/00	C 25 D 3/00

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN⁹

Art. [°]	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	DE,A,2204326 (SCHERING AG) 2. August 1973, siehe Insgesamt	1-10
Y	---	11,12
X	Helvetica Chimica Acta, Band 50, Nr. 102, 1967, P.A. CHOPARD: "Catalyse acide de certaines réactions nucléophiles en série phosphorane. - Action de l'anhydride chloracétique sur les alcooxycarbonylméthylène-phosphoranes", Seiten 1016-1021, siehe Seite 1019 ----	1-10 -/-

[°] Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

03-06-1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28.06.93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

L. BESLIER

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	J. Chem. Soc. Chem. Commun., Band 8, 1976, H. KISE et al.: "Novel reaction of phosphoranes with lactones. Formation and thermal ring closure of triphenyl(alkyl)phosphoniocarboxylate betaines", Seiten 299-300, siehe Seite 300 ---	1-10
X	Anti-Cancer Drug Design, Band 4, Nr. 4, 1989, Macmillan Press Ltd, D.C. RIDEOUT et al.: "Phosphonium salts exhibiting selective anti-carcinoma activity in vitro", Seiten 265-280, siehe Seite 266, Tabelle I; Seite 268, Verbindungen 6,8 ---	1-10
X	Journal of the American Chemical Society, Band 90, Nr. 10, 8. Mai 1968, S. MASAMUNE et al.: "Organic synthesis by electrolysis. I. Electrolytic formation of phosphonium ylides", Seiten 2728-2729, siehe Seite 2729, Tabelle I ---	1-10
X	Tetrahedron Letters, Band 29, Nr. 22, 1988, Pergamon Press plc, (GB), J.K.T. MATIKAINEN et al.: "Intramolecular diels-alder reaction of 5,10,12-(5E,10E,12E)-octadecatrienoic and 2,7,9-(2E,7E,9E)-pentadecatrienoic esters", Seiten 2685-2688, siehe Seite 2987 ---	1-10
X	Chemical Abstracts, Band 101, 1984, (Columbus, Ohio, US), Seite 621, Zusammenfassung Nr. 23724g, & HU,A,30022 (FINOMVEGYSZER SZOVETKEZET) 28. Februar 1984, siehe Zusammenfassung ---	1-10
X	GB,A,1102064 (EASTMAN KODAK CO.) 7. Februar 1968, siehe Seite 7, Beispiel 7 ---	1-10
X	US,A,3654342 (H.C. GILLHAM) 4. April 1972, siehe Insgesamt ---	1-10
X	US,A,3689601 (M. GRAYSON) 5. September 1972, siehe Insgesamt ---/-	1-10

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3804950 (J. DIAMOND) 16. April 1974, siehe Insgesamt ---	1-10
X	US,A,3852419 (W. ROELOFS) 3. Dezember 1974, siehe Insgesamt ---	1-10
X	FR,A,1535554 (CIBA S.A.) 9. Oktober 1968, siehe Insgesamt ---	1-10
X	GB,A,2080810 (G.D. SEARLE & CO.) 10. Februar 1982, siehe Insgesamt ---	1-10
Y	US,A,4076600 (K. HUEBNER) 28. Februar 1978, siehe Insgesamt (in der Anmeldung erwähnt) ---	11,12
Y	FR,A,2310424 (F. POPESCU) 3. Dezember 1976, siehe Insgesamt -----	11,12

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300695
SA 71594

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 18/06/93
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE-A- 2204326	02-08-73	FR-A, B GB-A- JP-C- JP-A- JP-B- US-A-	2169222 1423530 1081791 48086741 56025517 3778357	07-09-73 04-02-76 29-01-82 15-11-73 12-06-81 11-12-73
GB-A- 1102064		US-A-	3517067	23-06-70
US-A- 3654342	04-04-72	US-A-	3736349	29-05-73
US-A- 3689601	05-09-72	US-A-	3836587	17-09-74
US-A- 3804950	16-04-74	Keine		
US-A- 3852419	03-12-74	Keine		
FR-A- 1535554		CH-A- DE-A- GB-A- NL-A- US-A-	479250 1642242 1191695 6708651 3642989	15-10-69 16-09-71 13-05-70 27-12-67 15-02-72
GB-A- 2080810	10-02-82	US-A- AU-A- DE-A- FR-A- JP-A-	4355182 7344181 3129508 2487357 57058693	19-10-82 04-02-82 24-06-82 29-01-82 08-04-82
US-A- 4076600	28-02-78	DE-A- FR-A- JP-A-	2752169 2374437 53076934	29-06-78 13-07-78 07-07-78
FR-A- 2310424	03-12-76	DE-A-	2619786	18-11-76